

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-040150
 (43) Date of publication of application : 12. 02. 1999

(51) Int. Cl. H01M 4/48
 H01M 4/02
 H01M 10/40

(21) Application number : 09-210113 (71) Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
 (22) Date of filing : 17. 07. 1997 (72) Inventor : FUJIMOTO MASAHIKO
 NOMA TOSHIYUKI
 NISHIO KOJI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a large discharging capacity and improve the charging and discharging cycle property by using an amorphous material of a specified oxide instead of oxides of IVB group or VB group elements for the lithium storage material for a negative electrode.

SOLUTION: An amorphous material of B2O3 is used as a lithium ion storage material. The amorphous material is obtained by, for example, thermally melting B2O3 and cooling the resultant B2O3. In the case the cation-oxygen bond strength is 335 kJ/mole or higher, B2O3 can be an oxide easy to be converted to be amorphous and can be a component easy to have an irregular three-dimensional mesh structure of glass, so that the oxide is called as the mesh-forming oxide or a glass forming oxide, of GeO₂, SiO₂, P₂O₅, As₂O₃, Sb₂O₃, V₂O₃, etc., are examples of the mesh-forming oxide and no lithium secondary battery with excellent properties can be obtained by using oxides besides the mesh-forming oxide. Since B2O3 is an amorphous material with stable three-dimensional mesh structure, the structure is hardly damaged even by repeated insertion and desorption of lithium and consequently, excellent charging and discharging cycle property can be obtained.

C15

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24. 08. 2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-40150

(43)公開日 平成11年(1999)2月12日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 4/48
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/48
4/02
10/40

D
Z

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全16頁)

(21)出願番号

特願平9-210113

(22)出願日

平成9年(1997)7月17日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 傑之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題解決手段】 B_2O_3 からなる非晶質材料又は B_2O_3 と陽イオン-酸素結合強度が335kJ/モルより小さい酸化物とからなる非晶質材料をリチウムイオン吸蔵材とする負極を備える。

【効果】 放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムイオン吸蔵材を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、前記リチウムイオン吸蔵材が、 B_2O_3 からなる非晶質材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】正極と、リチウムイオン吸蔵材を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、前記リチウムイオン吸蔵材が、 B_2O_3 と、陽イオン-酸素結合強度が335kJ/molより小さい酸化物とからなる非晶質材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】前記陽イオン-酸素結合強度が335kJ/molより小さい酸化物が、 MoO_2 、 WO_3 、 W_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sc_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 Li_2O 、 BaO 、 CaO 、 SrO 、 Na_2O 及び K_2O よりなる群から選ばれた少なくとも一種の修飾酸化物からなる請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記陽イオン-酸素結合強度が335kJ/molより小さい酸化物が、 PbO 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 ZrO_2 及び Al_2O_3 よりなる群から選ばれた少なくとも一種の中間酸化物からなる請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記陽イオン-酸素結合強度が335kJ/molより小さい酸化物が、 MoO_2 、 WO_3 、 W_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sc_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 Li_2O 、 BaO 、 CaO 、 SrO 、 Na_2O 及び K_2O よりなる群から選ばれた少なくとも一種の修飾酸化物と、 PbO 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 ZrO_2 及び Al_2O_3 よりなる群から選ばれた少なくとも一種の中間酸化物とからなる請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項6】前記非晶質材料が、 B_2O_3 1モル部と、陽イオン-酸素結合強度が335kJ/molより小さい酸化物9モル部以下とからなる請求項2～5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、正極と、リチウムイオン吸蔵材を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、負極に用いるリチウムイオン吸蔵材の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の負極のリチウムイオン吸蔵材としては、炭素材料がよく知られている。

【0003】しかしながら、炭素材料は、導電性を有しているので、過充電すると、樹枝状のリチウム金属がその表面に析出する虞れがある。したがって、炭素材料を

使用する場合は、正極の容量を小さくしたり、充電器に過充電防止機能を備えたものを用いたりして、炭素材料の過充電を防止しなければならない。

【0004】そこで、炭素材料に代わる負極のリチウムイオン吸蔵材として、 Ge 、 Sn などの周期律表のIVB族又はVB族の元素の酸化物が、提案されている（特開平7-122274号公報参照）。これらの酸化物を使用することにより、放電容量が比較的大きく、しかも過充電しても樹枝状のリチウム金属が負極の表面に析出しない二次電池を得ることができるとされている。

【0005】しかしながら、本発明者らが検討した結果、これらの酸化物を負極のリチウムイオン吸蔵材として用いた場合には、充放電、すなわちリチウムイオンの挿入・脱離を繰り返すと、酸化物の構造破壊が急激に進み、放電容量が短サイクル裡に減少することが分かった。すなわち、特開平7-122274号公報に開示の二次電池は、充放電サイクル特性に課題があることが分かった。

【0006】したがって、本発明は、放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明では、負極のリチウムイオン吸蔵材として、IVB族又はVB族元素の酸化物に代えて、特定の酸化物からなる非晶質材料が使用される。すなわち、本発明に係るリチウム二次電池（第1電池）は、正極と、リチウムイオン吸蔵材が B_2O_3 （三酸化二ホウ素）からなる非晶質材料である負極と、非水電解質とを備える。また、別の本発明に係るリチウム二次電池（第2電池）は、正極と、リチウムイオン吸蔵材が B_2O_3 と陽イオン-酸素結合強度が335kJ/molより小さい酸化物とからなる非晶質材料である負極と、非水電解質とを備える。この明細書では、第1電池と第2電池とを、本発明電池と総称することがある。

【0008】第1電池では、リチウムイオン吸蔵材として、 B_2O_3 からなる非晶質材料が使用される。この非晶質材料は、例えば、 B_2O_3 を加熱熔融させた後、冷却することにより得られる。 B_2O_3 は、陽イオン-酸素結合強度が335kJ/mol以上で、非晶質材料を形成し易い酸化物であり、ガラスの不規則な3次元網目構造を形成する成分であることから、網目形成酸化物又はガラス形成酸化物と呼ばれている。網目形成酸化物としては、他に、 GeO_2 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 V_2O_5 などがあるが、これらの他の網目形成酸化物では、特性の良いリチウム二次電池を得ることはできない。

【0009】第2電池では、リチウムイオン吸蔵材として、 B_2O_3 と陽イオン-酸素結合強度が335kJ/molより小さい酸化物とからなる非晶質材料が使用され

る。この非晶質材料は、例えば、 B_2O_3 と陽イオン-酸素結合強度が 335 kJ/モルより小さい酸化物との混合物を加熱熔融させた後、冷却することにより得られる。陽イオン-酸素結合強度が 335 kJ/モルより小さい酸化物としては、 MnO_2 (陽イオン-酸素結合強度 250 kJ/モルより小)、 WO_3 (同 250 kJ/モルより小)、 W_2O_5 (同 250 kJ/モルより小)、 Bi_2O_3 (同 250 kJ/モルより小)、 Sc_2O_3 (同 250 kJ/モル)、 La_2O_3 (同 242 kJ/モル)、 Y_2O_3 (同 209 kJ/モル)、 MgO (同 155 kJ/モル)、 Li_2O (同 151 kJ/モル)、 BaO (同 138 kJ/モル)、 CaO (同 134 kJ/モル)、 SrO (同 134 kJ/モル)、 Na_2O (同 84 kJ/モル)、 K_2O (同 54 kJ/モル) などの修飾酸化物、及び、 PbO (同 180 kJ/モル)、 ZnO (同 180 kJ/モル)、 CdO (同 251 kJ/モル)、 TiO_2 (同 305 kJ/モル)、 ZrO_2 (同 255 kJ/モル)、 Al_2O_3 (同 222 kJ/モル) などの中間酸化物が挙げられる。修飾酸化物は、網目形成酸化物が形成する網目の中に入つて、非晶質材料の性質を変える。また、中間酸化物は、それ単独では非晶質材料を形成することはできないが、その陽イオンがわずかに B^{3+} と置換して網目の一一部を形成する網目形成酸化物としての役割と、修飾酸化物としての役割とを、併有する。陽イオン-酸素結合強度が 335 kJ/モルより小さい酸化物としては、修飾酸化物及び中間酸化物の両方を使用してもよく、いずれか一方のみを使用してもよい。また、修飾酸化物及び中間酸化物は、いずれも一種単独を用いてもよく、必要に応じて二種以上を選択して使用してもよい。

【0010】第2電池においてリチウムイオン吸蔵材として使用する非晶質材料としては、 B_2O_3 1モル部と陽イオン-酸素結合強度が 335 kJ/モルより小さい酸化物を 9モル部以下とからなるものが好ましい。陽イオン-酸素結合強度が 335 kJ/モルより小さい酸化物の割合が多くなり過ぎると、放電容量が減少するとともに、充放電サイクル特性が悪くなる。

【0011】本発明は、リチウム二次電池の負極のリチウムイオン吸蔵材の改良に関する。それゆえ、電池を構成する他の部材・要素については、リチウム二次電池用として従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

【0012】正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiTiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等のリチウム・遷移金属複合酸化物が例示される。

【0013】非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の環状炭酸エステル、及び、環状炭酸エステルとジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボ

ネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MC)、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。非水電解液の溶質 (電解質) としては、 $LiPF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ が例示される。固体電解質を用いることも可能である。

【0014】本発明電池は、放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良い。充放電サイクル特性が良い理由は定かではないが、負極のリチウムイオン吸蔵材として使用されている B_2O_3 が、安定な 3 次元網目構造を有する非晶質材料であるので、リチウムの挿入・脱離を繰り返しても、その構造破壊が起こりにくいためと推察される。

【0015】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】(実験1) この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物からなる非晶質材料である第1電池A1及びリチウムイオン吸蔵材が修飾酸化物からなる非晶質材料である比較電池AC1を作製し、各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0017】(第1電池A1の作製) 下記の如く正極、負極及び非水電解液を作製し、これらを用いて AA サイズの第1電池A1を作製した。正極と負極の容量比を 1:1.1 とした。セパレータにはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。電池寸法は、直径 18 mm；高さ 6.5 mm である。

【0018】〔正極の作製〕 $LiCoO_2$ 90重量部と、アセチレンブラック (導電剤) 6重量部と、ポリフィッ化ビニリデン 4重量部の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔 (集電体) の両面にドクターブレード法により塗布した後、100°Cで2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕 B_2O_3 (網目形成酸化物) を窒素ガス雰囲気下にて 1000°C に加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径 10 μm の B_2O_3 からなるガラス粉末 (非晶質材料) を得た。この粉末がガラス粉末であることは、X線回折分析 (XRD) でピークが認められないことにより確認した。このガラス粉末 (リチウムイオン吸蔵材) 90重量部と、天然黒鉛 (導電剤) 5重量部と、ポリフィッ化ビニリデン 5重量部の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔 (集電体) の両面にドクターブレード法により塗布した後、100°Cで2時間真空乾

燥して、負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0021】(比較電池AC1の作製) 負極の作製においてB₂O₃に代えてSnO(修飾酸化物)を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、比較電池AC1を作製した。

【0022】(各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率) 各電池について、1000mAで4.2Vまで定電流充電した後、1000mAで2.75Vまで定電流放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量(mAh)及び下式で定義される500サイクル目の容量残存率(%)を調べた。結果を表1に示す。

【0023】容量残存率(%) = (500サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量) × 100

【0024】

【表1】

| 電池 | 網目形成酸化物 は修飾酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残存率(%) |
|-----|-------------------------------|---------------|----------|
| A1 | B ₂ O ₃ | 1900 | 90 |
| AC1 | SnO | 1700 | 10 |

【0025】表1に示すように、第1電池A1の500サイクル目の容量残存率は90%と大きいのに対して、比較電池AC1の500サイクル目の容量残存率は10%と極めて小さい。この事実から、第1電池A1は、比

較電池AC1に比べて、充放電サイクル特性が遙に良いことが分かる。また、第1電池A1は、比較電池AC1に比べて、放電容量が大きい。

【0026】(実験2) この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と修飾酸化物とからなる非晶質材料である第2電池B1～B14及びリチウムイオン吸蔵材が2種の修飾酸化物からなる非晶質材料である比較電池BC1～BC14を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0027】(第2電池B1～B14の作製) B₂O₃と表2に示す修飾酸化物とのモル比2:1の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて1000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10μmのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、第2電池B1～B14を作製した。

【0028】(比較電池BC1～BC14の作製) 負極の作製において、B₂O₃と表2に示す修飾酸化物とのモル比2:1の混合物に代えて、SnOと表2に示す修飾酸化物とのモル比2:1の混合物を使用したこと以外は第2電池B1～B14の作製と同様にして、比較電池BC1～BC14を作製した。

【0029】上記の各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

| 電池 | 綱目形成酸化物 | 修飾酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残 存率(%) |
|-------|-------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------|
| B 1 | B ₂ O ₃ | Sc ₂ O ₃ | 1950 | 90 |
| B 2 | B ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | 1900 | 88 |
| B 3 | B ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ | 1910 | 91 |
| B 4 | B ₂ O ₃ | MgO | 2000 | 85 |
| B 5 | B ₂ O ₃ | Li ₂ O | 1900 | 88 |
| B 6 | B ₂ O ₃ | BaO | 2010 | 87 |
| B 7 | B ₂ O ₃ | CaO | 1950 | 88 |
| B 8 | B ₂ O ₃ | SrO | 1850 | 83 |
| B 9 | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | 1820 | 84 |
| B 10 | B ₂ O ₃ | K ₂ O | 1850 | 83 |
| B 11 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | 1830 | 86 |
| B 12 | B ₂ O ₃ | WO ₃ | 1950 | 87 |
| B 13 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | 2050 | 90 |
| B 14 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | 1850 | 89 |
| BC 1 | SnO | Sc ₂ O ₃ | 1600 | 8 |
| BC 2 | SnO | La ₂ O ₃ | 1640 | 15 |
| BC 3 | SnO | Y ₂ O ₃ | 1650 | 13 |
| BC 4 | SnO | MgO | 1670 | 9 |
| BC 5 | SnO | Li ₂ O | 1650 | 18 |
| BC 6 | SnO | BaO | 1660 | 15 |
| BC 7 | SnO | CaO | 1620 | 14 |
| BC 8 | SnO | SrO | 1580 | 17 |
| BC 9 | SnO | Na ₂ O | 1570 | 16 |
| BC 10 | SnO | K ₂ O | 1550 | 8 |
| BC 11 | SnO | MoO ₃ | 1610 | 16 |
| BC 12 | SnO | WO ₃ | 1630 | 15 |
| BC 13 | SnO | W ₂ O ₅ | 1630 | 11 |
| BC 14 | SnO | Bi ₂ O ₃ | 1670 | 9 |

【0031】表2に示すように、第2電池B 1～B 14は、500サイクル目の容量残存率が83～91%と高いのに対して、比較電池BC 1～BC 14は、500サイクル目の容量残存率が8～18%と極めて低い。この事実から、第2電池B 1～B 14は、比較電池BC 1～B 14に比べて、充放電サイクル特性が遙に良いことが分かる。また、第2電池B 1～B 14は、比較電池BC 1～BC 14に比べて、放電容量が大きい。

【0032】(実験3)この実験では、リチウムイオン吸蔵材が綱目形成酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料である第2電池B 15～B 20及びリチウムイオン吸蔵材が修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料である比較電池BC 15～BC 20を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0033】(第2電池B 15～B 20の作製) B₂O₃と表3に示す中間酸化物とのモル比2:1の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて1000°Cに加熱して熔融

させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10μmのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A 1の作製と同様にして、第2電池B 15～B 20を作製した。

【0034】(比較電池BC 15～BC 20の作製) 負極の作製において、B₂O₃と表3に示す中間酸化物とのモル比2:1の混合物に代えて、SnOと表3に示す中間酸化物とのモル比2:1の混合物を使用したこと以外は第2電池B 15～B 20の作製と同様にして、比較電池BC 15～BC 20を作製した。

【0035】上記の各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表3に示す。

【0036】

【表3】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 中間酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残存率(%) |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|------------|----------|
| B 1 5 | B ₂ O ₃ | PbO | 1950 | 90 |
| B 1 6 | B ₂ O ₃ | ZnO | 1900 | 88 |
| B 1 7 | B ₂ O ₃ | TiO ₂ | 1910 | 91 |
| B 1 8 | B ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 2000 | 85 |
| B 1 9 | B ₂ O ₃ | CdO | 1900 | 88 |
| B 2 0 | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 2010 | 87 |
| BC 1 5 | SnO | PbO | 1600 | 8 |
| BC 1 6 | SnO | ZnO | 1640 | 15 |
| BC 1 7 | SnO | TiO ₂ | 1650 | 13 |
| BC 1 8 | SnO | ZrO ₂ | 1670 | 9 |
| BC 1 9 | SnO | CdO | 1650 | 18 |
| BC 2 0 | SnO | Al ₂ O ₃ | 1660 | 15 |

【0037】表3に示すように、第2電池B 1 5～B 2 0は、500サイクル目の容量残存率が85～91%と高いのに対して、比較電池BC 1 5～BC 2 0は、500サイクル目の容量残存率が8～18%と極めて低い。この事実から、第2電池B 1 5～B 2 0は、比較電池BC 1 5～BC 2 0に比べて、充放電サイクル特性が遙に良いことが分かる。また、第2電池B 1 5～B 2 0は、比較電池BC 1 5～BC 2 0に比べて、放電容量が大きい。

【0038】(実験4)この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と修飾酸化物と中間酸化物とかなる非晶質材料である第2電池B 2 1～B 3 8及びリチウムイオン吸蔵材が2種の修飾酸化物と中間酸化物とかなる非晶質材料である比較電池BC 2 1～BC 3 8を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0039】(第2電池B 2 1～B 3 8の作製)B₂O₃と表4又は表5に示す修飾酸化物及び中間酸化物とのモル比2:1:1の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて1

000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10μmのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A 1の作製と同様にして、第2電池B 2 1～B 3 8を作製した。

【0040】(比較電池BC 2 1～BC 3 8の作製)負極の作製において、B₂O₃と表4又は表5に示す修飾酸化物及び中間酸化物とのモル比2:1:1の混合物に代えて、SnOと表4又は表5に示す修飾酸化物及び中間酸化物とのモル比2:1:1の混合物を使用したこと以外は第2電池B 2 1～B 3 8の作製と同様にして、比較電池BC 2 1～BC 3 8を作製した。

【0041】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表4及び表5に示す。

【0042】

【表4】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 修飾酸化物 | 中間酸化物 | 放電容量(mAh) | 容量残存率(%) |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------|----------|
| B 2 1 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | PbO | 1950 | 90 |
| B 2 2 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZnO | 1900 | 88 |
| B 2 3 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 1910 | 91 |
| B 2 4 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 2000 | 85 |
| B 2 5 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | CdO | 1900 | 88 |
| B 2 6 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 2010 | 87 |
| B C 2 1 | SnO | W ₂ O ₅ | PbO | 1600 | 8 |
| B C 2 2 | SnO | W ₂ O ₅ | ZnO | 1640 | 15 |
| B C 2 3 | SnO | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 1650 | 13 |
| B C 2 4 | SnO | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 1670 | 9 |
| B C 2 5 | SnO | W ₂ O ₅ | CdO | 1650 | 18 |
| B C 2 6 | SnO | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 1660 | 15 |
| B 2 7 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | PbO | 1900 | 90 |
| B 2 8 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZnO | 1850 | 88 |
| B 2 9 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | TiO ₂ | 1860 | 91 |
| B 3 0 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZrO ₂ | 1960 | 85 |
| B 3 1 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | CdO | 1830 | 88 |
| B 3 2 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | Al ₂ O ₃ | 2000 | 87 |
| B C 2 7 | SnO | MoO ₃ | PbO | 1400 | 8 |
| B C 2 8 | SnO | MoO ₃ | ZnO | 1340 | 15 |
| B C 2 9 | SnO | MoO ₃ | TiO ₂ | 1250 | 13 |
| B C 3 0 | SnO | MoO ₃ | ZrO ₂ | 1370 | 9 |
| B C 3 1 | SnO | MoO ₃ | CdO | 1350 | 18 |
| B C 3 2 | SnO | MoO ₃ | Al ₂ O ₃ | 1360 | 15 |

【0043】

【表5】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 修飾酸化物 | 中間酸化物 | 放電容量(mAh) | 容量残存率(%) |
|---------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|----------|
| B 3 3 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | PbO | 1910 | 90 |
| B 3 4 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZnO | 1860 | 88 |
| B 3 5 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | TiO ₂ | 1880 | 91 |
| B 3 6 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 1900 | 85 |
| B 3 7 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | CdO | 1870 | 88 |
| B 3 8 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 2020 | 87 |
| B C 3 3 | SnO | Bi ₂ O ₃ | PbO | 1430 | 8 |
| B C 3 4 | SnO | Bi ₂ O ₃ | ZnO | 1370 | 15 |
| B C 3 5 | SnO | Bi ₂ O ₃ | TiO ₂ | 1340 | 14 |
| B C 3 6 | SnO | Bi ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 1400 | 9 |
| B C 3 7 | SnO | Bi ₂ O ₃ | CdO | 1350 | 18 |
| B C 3 8 | SnO | Bi ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 1390 | 15 |

【0044】表4及び表5に示すように、第2電池B 2 1～B 3 8は、500サイクル目の容量残存率が85～91%と高いのに対して、比較電池B C 2 1～B C 3 8は、500サイクル目の容量残存率が8～18%と極めて低い。この事実から、第2電池B 2 1～B 3 8は、比較電池B C 2 1～B C 3 8に比べて、充放電サイクル特性が遙に良いことが分かる。また、第2電池B 2 1～B 3 8は、比較電池B C 2 1～B C 3 8に比べて、放電容量が大きい。

【0045】(実験5)この実験では、リチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と修飾酸化物とからなる非晶質材料である第2電池B 3 9～B 9 4及びリチウムイオン吸蔵材が網目形成酸化物と修飾酸化物と中間酸化物とかなる非晶質材料である第2電池B 9 5～B 1 6 6を作製し、これらの各電池の放電容量及び500サイクル目の容量残存率から、第2電池において使用する非晶質材料の陽イオン-酸素結合強度が335kJ/molより小さい酸化物の好適な含有量を調べた。

【0046】(第2電池B39～B94の作製) B_2O_3 と表6又は表7に示す修飾酸化物とのモル比1:1、3:7、1:9又は9:91の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて1000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10μmのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、第2電池B39～B94を作製した。

【0047】(第2電池B95～B166の作製) B_2O_3 と表8、表9又は表10に示す修飾酸化物及び中間酸化物とのモル比1:1:1、1:2:2、2:9:9又は9:45:46の混合物を、窒素ガス雰囲気下にて

1000°Cに加熱して熔融させた後、10°C/分の降温速度で徐冷し、粉碎して、平均粒径10μmのガラス粉末(非晶質材料)を得た。負極の作製において、これらの各ガラス粉末を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、第2電池B95～B166を作製した。

【0048】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表6～表10に示す。

【0049】

【表6】

| 電池 | 顕微形態X 酸化物X | 修飾酸化物 Y | モル比 (X:Y) | 放電容量 (mAh) | 容量残 存率(%) |
|-----|---------------|------------|--------------|---------------|--------------|
| B39 | B_2O_3 | Sc_2O_3 | 1:1 | 1940 | 91 |
| B40 | B_2O_3 | Sc_2O_3 | 3:7 | 1945 | 92 |
| B41 | B_2O_3 | Sc_2O_3 | 1:9 | 1940 | 90 |
| B42 | B_2O_3 | Sc_2O_3 | 9:91 | 1850 | 80 |
| B43 | B_2O_3 | La_2O_3 | 1:1 | 1905 | 89 |
| B44 | B_2O_3 | La_2O_3 | 3:7 | 1899 | 88 |
| B45 | B_2O_3 | La_2O_3 | 1:9 | 1897 | 87 |
| B46 | B_2O_3 | La_2O_3 | 9:91 | 1730 | 75 |
| B47 | B_2O_3 | Y_2O_3 | 1:1 | 1910 | 91 |
| B48 | B_2O_3 | Y_2O_3 | 3:7 | 1905 | 90 |
| B49 | B_2O_3 | Y_2O_3 | 1:9 | 1911 | 92 |
| B50 | B_2O_3 | Y_2O_3 | 9:91 | 1800 | 81 |
| B51 | B_2O_3 | MgO | 1:1 | 2000 | 85 |
| B52 | B_2O_3 | MgO | 3:7 | 1999 | 86 |
| B53 | B_2O_3 | MgO | 1:9 | 1995 | 83 |
| B54 | B_2O_3 | MgO | 9:91 | 1910 | 71 |
| B55 | B_2O_3 | Li_2O | 1:1 | 1900 | 88 |
| B56 | B_2O_3 | Li_2O | 3:7 | 1899 | 89 |
| B57 | B_2O_3 | Li_2O | 1:9 | 1901 | 87 |
| B58 | B_2O_3 | Li_2O | 9:91 | 1801 | 75 |
| B59 | B_2O_3 | BaO | 1:1 | 2011 | 89 |
| B60 | B_2O_3 | BaO | 3:7 | 2015 | 86 |
| B61 | B_2O_3 | BaO | 1:9 | 2009 | 88 |
| B62 | B_2O_3 | BaO | 9:91 | 1905 | 76 |
| B63 | B_2O_3 | CaO | 1:1 | 1950 | 88 |
| B64 | B_2O_3 | CaO | 3:7 | 1955 | 89 |
| B65 | B_2O_3 | CaO | 1:9 | 1937 | 87 |
| B66 | B_2O_3 | CaO | 9:91 | 1805 | 77 |

【0050】

【表7】

| 電池 | 酸化物X 酸化物Y | 導電酸化物 Y | モル比 (X:Y) | 放電容量 (mAh) | 容量残 存率(%) |
|------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|---------------|--------------|
| B 67 | B ₂ O ₃ | SrO | 1:1 | 1856 | 82 |
| B 68 | B ₂ O ₃ | SrO | 3:7 | 1855 | 83 |
| B 69 | B ₂ O ₃ | SrO | 1:9 | 1848 | 84 |
| B 70 | B ₂ O ₃ | SrO | 9:91 | 1745 | 73 |
| B 71 | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | 1:1 | 1821 | 85 |
| B 72 | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | 3:7 | 1822 | 84 |
| B 73 | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | 1:9 | 1825 | 83 |
| B 74 | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | 9:91 | 1701 | 72 |
| B 75 | B ₂ O ₃ | K ₂ O | 1:1 | 1849 | 83 |
| B 76 | B ₂ O ₃ | K ₂ O | 3:7 | 1850 | 82 |
| B 77 | B ₂ O ₃ | K ₂ O | 1:9 | 1853 | 85 |
| B 78 | B ₂ O ₃ | K ₂ O | 9:91 | 1745 | 71 |
| B 79 | B ₂ O ₃ | MoO ₂ | 1:1 | 1832 | 87 |
| B 80 | B ₂ O ₃ | MoO ₂ | 3:7 | 1835 | 85 |
| B 81 | B ₂ O ₃ | MoO ₂ | 1:9 | 1830 | 84 |
| B 82 | B ₂ O ₃ | MoO ₂ | 9:91 | 1740 | 75 |
| B 83 | B ₂ O ₃ | WO ₃ | 1:1 | 1951 | 87 |
| B 84 | B ₂ O ₃ | WO ₃ | 3:7 | 1955 | 86 |
| B 85 | B ₂ O ₃ | WO ₃ | 1:9 | 1950 | 86 |
| B 86 | B ₂ O ₃ | WO ₃ | 9:91 | 1855 | 73 |
| B 87 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | 1:1 | 2051 | 90 |
| B 88 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | 3:7 | 2045 | 91 |
| B 89 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | 1:9 | 2051 | 90 |
| B 90 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | 9:91 | 1951 | 81 |
| B 91 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | 1:1 | 1850 | 88 |
| B 92 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | 3:7 | 1853 | 87 |
| B 93 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | 1:9 | 1850 | 89 |
| B 94 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | 9:91 | 1743 | 78 |

【0051】

【表8】

| 電池 | 酸化物X | 修飾酸化物Y | 中間酸化物Z | モル比(X:Y:Z) | 放電容量(mAh) | 容量残存率(%) |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------|-----------|----------|
| B 95 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | PbO | 1:1:1 | 1950 | 90 |
| B 96 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | PbO | 1:2:2 | 1949 | 91 |
| B 97 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | PbO | 2:9:9 | 1940 | 90 |
| B 98 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | PbO | 9:45:46 | 1830 | 78 |
| B 99 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZnO | 1:1:1 | 1800 | 87 |
| B 100 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZnO | 1:2:2 | 1890 | 88 |
| B 101 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZnO | 2:9:9 | 1899 | 86 |
| B 102 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZnO | 9:45:46 | 1800 | 75 |
| B 103 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 1:1:1 | 1810 | 92 |
| B 104 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 1:2:2 | 1812 | 91 |
| B 105 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 2:9:9 | 1811 | 90 |
| B 106 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 9:45:46 | 1811 | 81 |
| B 107 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 1:1:1 | 2000 | 84 |
| B 108 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 1:2:2 | 2001 | 86 |
| B 109 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 2:9:9 | 1998 | 83 |
| B 110 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 9:45:46 | 1800 | 71 |
| B 111 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | CdO | 1:1:1 | 1801 | 87 |
| B 112 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | CdO | 1:2:2 | 1810 | 88 |
| B 113 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | CdO | 2:9:9 | 1800 | 89 |
| B 114 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | CdO | 9:45:46 | 1801 | 79 |
| B 115 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 1:1:1 | 2011 | 86 |
| B 116 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 1:2:2 | 2009 | 88 |
| B 117 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 2:9:9 | 2012 | 85 |
| B 118 | B ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 9:45:46 | 1800 | 74 |

【0052】

【表9】

| 電池 | 酸化物X | 修飾酸化物Y | 中間酸化物Z | モル比(X:Y:Z) | 放電容量(mAh) | 容量残存率(%) |
|-------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------|-----------|----------|
| B 119 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | PbO | 1:1:1 | 1901 | 91 |
| B 120 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | PbO | 1:2:2 | 1900 | 92 |
| B 121 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | PbO | 2:9:9 | 1899 | 90 |
| B 122 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | PbO | 9:45:46 | 1800 | 80 |
| B 123 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZnO | 1:1:1 | 1845 | 87 |
| B 124 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZnO | 1:2:2 | 1850 | 88 |
| B 125 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZnO | 2:9:9 | 1840 | 89 |
| B 126 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZnO | 9:45:46 | 1720 | 79 |
| B 127 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | TiO ₂ | 1:1:1 | 1862 | 91 |
| B 128 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | TiO ₂ | 1:2:2 | 1857 | 90 |
| B 129 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | TiO ₂ | 2:9:9 | 1860 | 89 |
| B 130 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | TiO ₂ | 9:45:46 | 1750 | 79 |
| B 131 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZrO ₂ | 1:1:1 | 1961 | 86 |
| B 132 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZrO ₂ | 1:2:2 | 1955 | 85 |
| B 133 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZrO ₂ | 2:9:9 | 1965 | 86 |
| B 134 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | ZrO ₂ | 9:45:46 | 1855 | 75 |
| B 135 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | CdO | 1:1:1 | 1831 | 88 |
| B 136 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | CdO | 1:2:2 | 1835 | 86 |
| B 137 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | CdO | 2:9:9 | 1832 | 85 |
| B 138 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | CdO | 9:45:46 | 1732 | 73 |
| B 139 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | Al ₂ O ₃ | 1:1:1 | 2001 | 86 |
| B 140 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | Al ₂ O ₃ | 1:2:2 | 2005 | 88 |
| B 141 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | Al ₂ O ₃ | 2:9:9 | 2000 | 85 |
| B 142 | B ₂ O ₃ | MoO ₃ | Al ₂ O ₃ | 9:45:46 | 1900 | 73 |

【0053】

【表10】

| 電池 | 網目形成 酸化物X | 修飾酸 化物Y | 中間酸化 物Z | モル比 (X:Y:Z) | 放電容量 (mAh) | 容量残 存率(%) |
|-------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|---------------|--------------|
| B 143 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | PbO | 1:1:1 | 1911 | 91 |
| B 144 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | PbO | 1:2:2 | 1905 | 90 |
| B 145 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | PbO | 2:9:9 | 1909 | 89 |
| B 146 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | PbO | 9:45:46 | 1812 | 79 |
| B 147 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZnO | 1:1:1 | 1865 | 87 |
| B 148 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZnO | 1:2:2 | 1863 | 86 |
| B 149 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZnO | 2:9:9 | 1862 | 88 |
| B 150 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZnO | 9:45:46 | 1765 | 75 |
| B 151 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | TiO ₂ | 1:1:1 | 1882 | 92 |
| B 152 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | TiO ₂ | 1:2:2 | 1879 | 91 |
| B 153 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | TiO ₂ | 2:9:9 | 1881 | 90 |
| B 154 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | TiO ₂ | 9:45:46 | 1782 | 80 |
| B 155 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 1:1:1 | 1901 | 84 |
| B 156 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 1:2:2 | 1899 | 85 |
| B 157 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 2:9:9 | 1895 | 83 |
| B 158 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 9:45:46 | 1794 | 70 |
| B 159 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | CdO | 1:1:1 | 1872 | 87 |
| B 160 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | CdO | 1:2:2 | 1871 | 88 |
| B 161 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | CdO | 2:9:9 | 1875 | 89 |
| B 162 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | CdO | 9:45:46 | 1773 | 76 |
| B 163 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 1:1:1 | 2021 | 88 |
| B 164 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 1:2:2 | 2017 | 89 |
| B 165 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 2:9:9 | 2021 | 86 |
| B 166 | B ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 9:45:46 | 1900 | 73 |

【0054】表6～表10より、第2電池における、B₂O₃ 1モル部に対する陽イオン-酸素結合強度が33.5kJ/モルより小さい酸化物の割合は、9モル部以下とすることが好ましいことが分かる。

【0055】(実験6)この実験では、リチウムイオン吸蔵材がGeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅ (いずれも網目形成酸化物)からなる非晶質材料である比較電池BC39～BC44を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0056】負極の作製においてB₂O₃に代えてGeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅を使用したこと以外は第1電池A1の作製と同様にして、比較電池BC39～BC44を作製した。

【0057】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表11に示す。

【0058】

【表11】

| 電池 | 網目形成 酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残存率(%) |
|-------|--------------------------------|---------------|----------|
| BC 39 | GeO ₂ | 1500 | 7 |
| BC 40 | SiO ₂ | 1650 | 10 |
| BC 41 | P ₂ O ₅ | 500 | 8 |
| BC 42 | As ₂ O ₃ | 300 | 8 |
| BC 43 | Sb ₂ O ₃ | 700 | 2 |
| BC 44 | V ₂ O ₅ | 1000 | 9 |

【0059】表11に示すように、比較電池BC39～BC44は、第1電池A1に比べて、放電容量及び容量残存率が遙に小さい。この事実から、第1電池において、リチウムイオン吸蔵材として、B₂O₃からなる非晶質材料に代えて、GeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅からなる非晶質材料を使用しても、特性の良いリチウム二次電池は得られないことが分かる。

【0060】(実験7)この実験では、リチウムイオン吸蔵材がGeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅と修飾酸化物とからなる非晶質材料である比較電池BC45～BC128を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0061】負極の作製においてB₂O₃に代えてGeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又

はV₂O₅を使用したこと以外は第2電池B1～B14の作製と同様にして、比較電池BC45～BC128を作製した。

【0062】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容

量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表12、13及び14に示す。

【0063】

【表12】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 修飾酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残 率(%) |
|------|------------------|--------------------------------|---------------|-------------|
| BC45 | GeO ₂ | Sc ₂ O ₃ | 1500 | 5 |
| BC46 | GeO ₂ | La ₂ O ₃ | 1540 | 12 |
| BC47 | GeO ₂ | Y ₂ O ₃ | 1550 | 10 |
| BC48 | GeO ₂ | MgO | 1570 | 6 |
| BC49 | GeO ₂ | Li ₂ O | 1550 | 15 |
| BC50 | GeO ₂ | BaO | 1560 | 12 |
| BC51 | GeO ₂ | CaO | 1520 | 11 |
| BC52 | GeO ₂ | SrO | 1490 | 14 |
| BC53 | GeO ₂ | Na ₂ O | 1470 | 13 |
| BC54 | GeO ₂ | K ₂ O | 1450 | 5 |
| BC55 | GeO ₂ | MoO ₃ | 1510 | 13 |
| BC56 | GeO ₂ | WO ₃ | 1530 | 12 |
| BC57 | GeO ₂ | W ₂ O ₅ | 1530 | 8 |
| BC58 | GeO ₂ | Bi ₂ O ₃ | 1570 | 6 |
| BC59 | SiO ₂ | Sc ₂ O ₃ | 1550 | 8 |
| BC60 | SiO ₂ | La ₂ O ₃ | 1590 | 15 |
| BC61 | SiO ₂ | Y ₂ O ₃ | 1600 | 18 |
| BC62 | SiO ₂ | MgO | 1620 | 9 |
| BC63 | SiO ₂ | Li ₂ O | 1600 | 18 |
| BC64 | SiO ₂ | BaO | 1610 | 15 |
| BC65 | SiO ₂ | CaO | 1570 | 14 |
| BC66 | SiO ₂ | SrO | 1540 | 17 |
| BC67 | SiO ₂ | Na ₂ O | 1520 | 16 |
| BC68 | SiO ₂ | K ₂ O | 1500 | 8 |
| BC69 | SiO ₂ | MoO ₃ | 1560 | 16 |
| BC70 | SiO ₂ | WO ₃ | 1580 | 15 |
| BC71 | SiO ₂ | W ₂ O ₅ | 1580 | 11 |
| BC72 | SiO ₂ | Bi ₂ O ₃ | 1620 | 9 |

【0064】

【表13】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 修飾酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残存率(%) |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|----------|
| BC73 | P ₂ O ₅ | Sc ₂ O ₃ | 550 | 1 |
| BC74 | P ₂ O ₅ | La ₂ O ₃ | 640 | 8 |
| BC75 | P ₂ O ₅ | Y ₂ O ₃ | 650 | 6 |
| BC76 | P ₂ O ₅ | MgO | 670 | 2 |
| BC77 | P ₂ O ₅ | Li ₂ O | 650 | 11 |
| BC78 | P ₂ O ₅ | BaO | 680 | 8 |
| BC79 | P ₂ O ₅ | CaO | 620 | 7 |
| BC80 | P ₂ O ₅ | SrO | 590 | 10 |
| BC81 | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | 570 | 9 |
| BC82 | P ₂ O ₅ | K ₂ O | 550 | 1 |
| BC83 | P ₂ O ₅ | MoO ₃ | 610 | 9 |
| BC84 | P ₂ O ₅ | WO ₃ | 630 | 8 |
| BC85 | P ₂ O ₅ | W ₂ O ₅ | 630 | 4 |
| BC86 | P ₂ O ₅ | Bi ₂ O ₃ | 670 | 2 |
| BC87 | As ₂ O ₃ | Sc ₂ O ₃ | 300 | 6 |
| BC88 | As ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | 340 | 13 |
| BC89 | As ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ | 350 | 11 |
| BC90 | As ₂ O ₃ | MgO | 370 | 7 |
| BC91 | As ₂ O ₃ | Li ₂ O | 350 | 16 |
| BC92 | As ₂ O ₃ | BaO | 360 | 13 |
| BC93 | As ₂ O ₃ | CaO | 320 | 12 |
| BC94 | As ₂ O ₃ | SrO | 290 | 15 |
| BC95 | As ₂ O ₃ | Na ₂ O | 270 | 14 |
| BC96 | As ₂ O ₃ | K ₂ O | 250 | 6 |
| BC97 | As ₂ O ₃ | MoO ₃ | 310 | 14 |
| BC98 | As ₂ O ₃ | WO ₃ | 330 | 13 |
| BC99 | As ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | 330 | 9 |
| BC100 | As ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | 370 | 7 |

【0065】

【表14】

| 電池 | 負極形成酸化物 | 修飾酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残存率(%) |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|----------|
| B C 101 | Sb ₂ O ₃ | Sc ₂ O ₃ | 600 | 1 |
| B C 102 | Sb ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | 640 | 7 |
| B C 103 | Sb ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ | 650 | 5 |
| B C 104 | Sb ₂ O ₃ | MgO | 670 | 1 |
| B C 105 | Sb ₂ O ₃ | Li ₂ O | 650 | 10 |
| B C 106 | Sb ₂ O ₃ | BaO | 660 | 7 |
| B C 107 | Sb ₂ O ₃ | CaO | 620 | 6 |
| B C 108 | Sb ₂ O ₃ | SrO | 590 | 9 |
| B C 109 | Sb ₂ O ₃ | Na ₂ O | 570 | 8 |
| B C 110 | Sb ₂ O ₃ | K ₂ O | 550 | 1 |
| B C 111 | Sb ₂ O ₃ | MoO ₃ | 610 | 8 |
| B C 112 | Sb ₂ O ₃ | WO ₃ | 680 | 7 |
| B C 113 | Sb ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | 630 | 3 |
| B C 114 | Sb ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | 670 | 1 |
| B C 115 | V ₂ O ₅ | Sc ₂ O ₃ | 900 | 6 |
| B C 116 | V ₂ O ₅ | La ₂ O ₃ | 940 | 13 |
| B C 117 | V ₂ O ₅ | Y ₂ O ₃ | 950 | 11 |
| B C 118 | V ₂ O ₅ | MgO | 970 | 7 |
| B C 119 | V ₂ O ₅ | Li ₂ O | 950 | 16 |
| B C 120 | V ₂ O ₅ | BaO | 960 | 13 |
| B C 121 | V ₂ O ₅ | CaO | 920 | 12 |
| B C 122 | V ₂ O ₅ | SrO | 890 | 15 |
| B C 123 | V ₂ O ₅ | Na ₂ O | 870 | 14 |
| B C 124 | V ₂ O ₅ | K ₂ O | 850 | 6 |
| B C 125 | V ₂ O ₅ | MoO ₃ | 910 | 14 |
| B C 126 | V ₂ O ₅ | WO ₃ | 930 | 13 |
| B C 127 | V ₂ O ₅ | W ₂ O ₅ | 930 | 8 |
| B C 128 | V ₂ O ₅ | Bi ₂ O ₃ | 970 | 7 |

【0066】表12～表14に示すように、比較電池B C45～BC128は、第2電池B1～B14に比べて、放電容量及び容量残存率が遙に小さい。この事実から、第2電池において、リチウムイオン吸蔵材として、B₂O₃と修飾酸化物とからなる非晶質材料に代えて、GeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅と修飾酸化物とからなる非晶質材料を使用しても、特性の良いリチウム二次電池は得られないことが分かる。

【0067】(実験8)この実験では、リチウムイオン吸蔵材がGeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅と中間酸化物とからなる非晶質材料である比較電池BC129～BC164を作製し、

これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0068】負極の作製においてB₂O₃に代えてGeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅を使用したこと以外は第2電池B15～B20の作製と同様にして、比較電池BC129～BC164を作製した。

【0069】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表15及び16に示す。

【0070】

【表15】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 中間酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残 存率(%) |
|-------|-------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------|
| BC129 | SiO ₂ | PbO | 1550 | 8 |
| BC130 | SiO ₂ | ZnO | 1590 | 15 |
| BC131 | SiO ₂ | TiO ₂ | 1600 | 18 |
| BC132 | SiO ₂ | ZrO ₂ | 1620 | 9 |
| BC133 | SiO ₂ | CdO | 1600 | 18 |
| BC134 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | 1610 | 15 |
| BC135 | GeO ₂ | PbO | 1400 | 5 |
| BC136 | GeO ₂ | ZnO | 1440 | 12 |
| BC137 | GeO ₂ | TiO ₂ | 1450 | 10 |
| BC138 | GeO ₂ | ZrO ₂ | 1470 | 6 |
| BC139 | GeO ₂ | CdO | 1450 | 15 |
| BC140 | GeO ₂ | Al ₂ O ₃ | 1460 | 12 |
| BC141 | P ₂ O ₅ | PbO | 400 | 1 |
| BC142 | P ₂ O ₅ | ZnO | 440 | 8 |
| BC143 | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | 450 | 6 |
| BC144 | P ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 470 | 2 |
| BC145 | P ₂ O ₅ | CdO | 450 | 11 |
| BC146 | P ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 460 | 8 |

【0071】

【表16】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 中間酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残 存率(%) |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------|
| BC147 | As ₂ O ₃ | PbO | 200 | 6 |
| BC148 | As ₂ O ₃ | ZnO | 240 | 13 |
| BC149 | As ₂ O ₃ | TiO ₂ | 250 | 11 |
| BC150 | As ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 270 | 7 |
| BC151 | As ₂ O ₃ | CdO | 250 | 16 |
| BC152 | As ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 260 | 13 |
| BC153 | Sb ₂ O ₃ | PbO | 600 | 1 |
| BC154 | Sb ₂ O ₃ | ZnO | 640 | 7 |
| BC155 | Sb ₂ O ₃ | TiO ₂ | 650 | 5 |
| BC156 | Sb ₂ O ₃ | ZrO ₂ | 670 | 1 |
| BC157 | Sb ₂ O ₃ | CdO | 650 | 10 |
| BC158 | Sb ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 660 | 7 |
| BC159 | V ₂ O ₅ | PbO | 900 | 7 |
| BC160 | V ₂ O ₅ | ZnO | 940 | 14 |
| BC161 | V ₂ O ₅ | TiO ₂ | 950 | 12 |
| BC162 | V ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 970 | 8 |
| BC163 | V ₂ O ₅ | CdO | 950 | 17 |
| BC164 | V ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 960 | 14 |

【0072】表15及び表16に示すように、比較電池BC129～BC164は、第2電池B15～B20に比べて、放電容量及び容量残存率が遙に小さい。この事実から、第2電池において、リチウムイオン吸蔵材として、B₂O₃と中間酸化物とからなる非晶質材料に代えて、GeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅と中間酸化物とからなる非晶質材料を使用しても、特性の良いリチウム二次電池は得られないことが分かる。

【0073】(実験9)この実験では、リチウムイオン吸蔵材がGeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、

Sb₂O₃又はV₂O₅と修飾酸化物と中間酸化物とかなる非晶質材料である比較電池BC165～BC194を作製し、これらの各電池の放電容量及び充放電サイクル特性を調べた。

【0074】負極の作製においてB₂O₃に代えてGeO₂、SiO₂、P₂O₅、As₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅を使用したこと以外は第2電池B21～B26の作製と同様にして、比較電池BC165～BC194を作製した。

【0075】各電池について、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容

量及び500サイクル目の容量残存率を求めた。結果を表17及び表18に示す。

【0076】
【表17】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 修飾酸化物 | 中間酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残存率(%) |
|-------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------|----------|
| BC165 | SiO ₂ | W ₂ O ₅ | PbO | 1550 | 8 |
| BC166 | SiO ₂ | W ₂ O ₅ | ZnO | 1590 | 15 |
| BC167 | SiO ₂ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 1600 | 13 |
| BC168 | SiO ₂ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 1620 | 9 |
| BC169 | SiO ₂ | W ₂ O ₅ | CdO | 1600 | 18 |
| BC170 | SiO ₂ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 1610 | 15 |
| BC171 | GeO ₂ | W ₂ O ₅ | PbO | 1400 | 5 |
| BC172 | GeO ₂ | W ₂ O ₅ | ZnO | 1440 | 12 |
| BC173 | GeO ₂ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 1450 | 10 |
| BC174 | GeO ₂ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 1470 | 6 |
| BC175 | GeO ₂ | W ₂ O ₅ | CdO | 1450 | 15 |
| BC176 | GeO ₂ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 1460 | 12 |

【0077】

【表18】

| 電池 | 網目形成酸化物 | 修飾酸化物 | 中間酸化物 | 放電容量 (mAh) | 容量残存率(%) |
|-------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------|----------|
| BC177 | P ₂ O ₅ | W ₂ O ₅ | PbO | 400 | 1 |
| BC178 | P ₂ O ₅ | W ₂ O ₅ | ZnO | 440 | 8 |
| BC179 | P ₂ O ₅ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 450 | 6 |
| BC180 | P ₂ O ₅ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 470 | 2 |
| BC181 | P ₂ O ₅ | W ₂ O ₅ | CdO | 450 | 11 |
| BC182 | P ₂ O ₅ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 460 | 8 |
| BC183 | As ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | PbO | 200 | 6 |
| BC184 | As ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZnO | 240 | 13 |
| BC185 | As ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 250 | 11 |
| BC186 | As ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 270 | 7 |
| BC187 | As ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | CdO | 250 | 16 |
| BC188 | As ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 260 | 13 |
| BC189 | Sb ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | PbO | 660 | 1 |
| BC190 | Sb ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZnO | 640 | 7 |
| BC191 | Sb ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | TiO ₂ | 650 | 5 |
| BC192 | Sb ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | ZrO ₂ | 670 | 1 |
| BC193 | Sb ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | CdO | 650 | 10 |
| BC194 | Sb ₂ O ₃ | W ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | 660 | 7 |

【0078】表17及び表18に示すように、比較電池BC165～BC194は、第2電池B21～B26に比べて、放電容量及び容量残存率が遙に小さい。この事実から、第2電池において、リチウムイオン吸蔵材として、B₂O₃と修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料に代えて、GeO₂、SiO₂、P₂O₅、As

₂O₃、Sb₂O₃又はV₂O₅と修飾酸化物と中間酸化物とからなる非晶質材料を使用しても、特性の良いリチウム二次電池は得られないことが分かる。

【0079】

【発明の効果】放電容量が大きく、しかも充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池が提供される。